

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-259150

(43)Date of publication of application : 19.11.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/027

(21)Application number : 02-057386

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 08.03.1990

(72)Inventor : NISHIKUBO TATATOMI
OCHIAI TAMEICHI
TAKAHASHI NORIAKI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good stability and high-velocity photochemical reactivity by incorporating a polymer having structural units derived from a muconic acid.

CONSTITUTION: The polymer to be added has the structural units derived from the muconic acid. There are 3 kinds of isomers in the muconic acid and any of them can be used as the starting material, and as the especially preferable muconic acid polymer, the polymer obtained by reacting the muconic acid with diol, diamine, diepoxy, diisocyanate, or the like, or the one obtained by, for example, introducing an ester group, carboxylic group, or the like into one of the 2 carboxylic groups, and reacting the other acid group with the other polymer to introduce it into the side chains of the other polymer, and the like are enumerated, thus permitting the solvent resistance of the photohardened product and its high-velocity reactivity at the time of exposure to be enhanced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-259150

⑤Int. Cl.⁵G 03 F 7/038
7/027

識別記号

5 0 2
5 1 4

庁内整理番号

7124-2H
9019-2H

④公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑤4発明の名称 感光性組成物

②特 願 平2-57386

②出 願 平2(1990)3月8日

⑦2発 明 者 西 久 保 忠 臣 神奈川県藤沢市本藤沢3丁目6番18号

⑦2発 明 者 落 合 為 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内⑦2発 明 者 高 橋 徳 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑦1出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦4代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ムコン酸から誘導される単位を構成成分として有するポリマーを含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) ⑥ ムコン酸から誘導される単位を構成成分として有するポリマー

⑥ 光増感剤

及び

⑥ 塗布溶剤

を含有することを特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は感光性組成物に係り、詳しくは、新規感光性ポリマーを含有する高特性感光性組成物に関する。

[従来の技術]

従来、感光性組成物はレジスト材料、画像形成

材料、塗料などに用いられており、感光性組成物を構成する感光性基としては、ジアゾ化合物、キノンジアジド化合物、光ラジカル重合性化合物、アジド化合物、ケイ皮酸化合物、重クロム酸塩光酸発生剤などが知られている。

[発明が解決しようとする課題]

感光性組成物に要求される特性として、

① 組成物溶液としての安定性

② 光硬化物の耐溶剤性

③ 露光時における高速光反応性

などが挙げられるが、上記感光性基より構成される従来の感光性組成物では、これらの要求特性が十分に満足されておらず、組成物溶液が不安定である、光硬化物の耐溶剤性に劣る、露光時における空气中酸素による光反応速度の減少などの点で欠点があった。このため、従来、上記①～③の特性を満足する高特性感光性組成物の出現が強く望まれていた。

本発明は上記従来の問題点を解決し、上記①～③のいずれの特性をも十分に満足する新規感光性

組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

請求項(1)の感光性組成物は、ムコン酸から誘導される単位を構成成分として有するポリマーを含有することを特徴とする。

請求項(2)の感光性組成物は、

⑤ ムコン酸から誘導される単位を構成成分として有するポリマー

⑥ 光増感剤
及び

⑦ 塗布溶剤
を含有することを特徴とする。

即ち、本発明者らは、従来の感光性組成物の欠点を解決すべく検討検討を重ねた結果、ムコン酸から誘導される単位を構成成分として含有するポリマー(以下、「ムコン酸ポリマー」と略す。)が感光性を有すること、及び、ムコン酸ポリマーを有する感光性組成物が前記①～③の特性に著しく優れることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明を詳細に説明する。

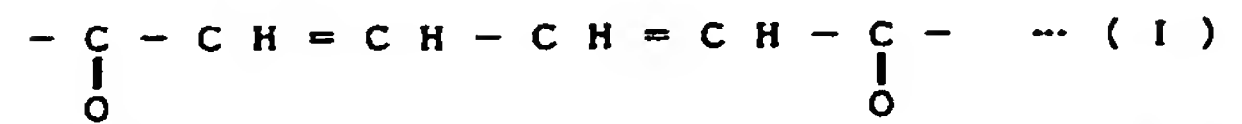
られるポリマー、或いは、ムコン酸のカルボキシル基の一方に例えばエステル基、アミド基などを導入したものを、他方の酸基で他のポリマーに反応させて側鎖に導入したポリマーなどが挙げられる。

本発明において、ムコン酸とは、ムコン酸のみならずムコン酸誘導体、例えばムコン酸ジエステル、ムコン酸クロライド等をも含み、従って、本発明に係るムコン酸ポリマーには、例えばジエステルとジオール化合物とのエステル交換反応で得られるムコン酸ポリエステル、ムコン酸クロライドとジアミン化合物との反応により得られるムコン酸ポリアミドなども含まれる。

また、ムコン酸ポリマーは分子中にカルボキシル基、スルホン酸基などを導入させて、アルカリ水可溶型のフォトポリマーとして使用することもできる。その他用途に応じたポリマーの修飾も前記構造式(1)を分子中に有する範囲で可能である。

なお、上記ムコン酸ポリマーのうち、ムコン酸

本発明に用いられるムコン酸ポリマーとは、ポリマー中に下記構造式(1)で表されるムコン酸から誘導される単位を構成成分として含有するポリマーである。



本発明に係るムコン酸ポリマーの原料物質となるムコン酸には、cis-cis, cis-trans 及び trans-trans の3種類の異性体が存在するが本発明においてはいずれの異性体を出発原料として用いても構わない。即ち、cis体とtrans体の混合で用いることもできるし、実質的に1種類の異性体例えばcis-cis体のみで用いても良い。また、本発明に係るムコン酸ポリマーは上記構造式(1)で示される単位を構成成分として有するものであれば良く、このような構成成分を主鎖に有していても側鎖に有していても良い。

本発明において特に好ましいムコン酸ポリマーとしては、ムコン酸とジオール、ジアミン、ジエポキシ又はジイソシアネート等とを反応させて得

ポリアミドは、例えばムコン酸ジクロライドのクロロホルム溶液をヘキサメチレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、ビペラジン等のジアミン化合物と水酸化ナトリウムよりなる水溶液中に激しく攪拌しながら滴下する界面重縮合で得ることができる。その他、ジアミン化合物とトリエチルアミン等の有機三級アミンのDMF(ジメチルホルムアミド)溶液を低温でムコン酸ジクロライドのDMF溶液に滴下後攪拌する溶液重縮合でも得ることができる。

また、ムコン酸ポリエステルは、例えば、ムコン酸ジエチルとエチレングリコール、プロピレングリコール、ヒドロキノン等のジオール化合物の過剰量とでエステル交換反応を行ない、その後減圧下で過剰のジオール化合物を留去しながら分子量を大きくしていく方法で得ることができる。その他、ジオールの代りに $\text{C}_2\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_2\text{H}_4$ (ここでXはアルキレン基などの2価の有機基を示す。)で表わされる化合物を用いてムコン酸と反応させることも可能である。

本発明に係るムコン酸ポリマーの分子量は、いわゆるオリゴマーから重量平均分子量100万以上の範囲のものまで任意である。一般には、ムコン酸ポリマーの分子量の増加とともにその感度も上昇するが、反面、ゲル化し易くなったり、溶解性が低下したりするなどの不具合を生じる場合があるため、使用目的に応じて適宜設定する。

本発明においては、上記ムコン酸ポリマーと共に、光増感剤を併用するのが好ましい。光増感剤としては、一般にケイ皮酸、フェニレンジアクリル酸系ポリマーの増感剤として知られているものをすべて用いることができる。また、三重項増感剤として称されるもの、光重合開始剤及び光重合開始剤系の分光増感剤として知られているものを用いることもできる。光増感剤の具体例としては、例えば、感光性高分子（「機能性高分子シリーズ」）講談社）などに記載のものが挙げられる。上記ムコン酸ポリマーに公知のケイ皮酸基含有ポリマーに対する増感剤等の光増感剤を添加することにより、得られる感光性組成物の感度は著

しく上昇する。

更に、本発明においては上記ムコン酸ポリマー及び必要に応じて光増感剤を塗布溶剤に溶解して使用することが好ましい。塗布溶剤としては、適当な沸点を持ち各成分を溶解又は分散し得るものであればいずれも使用可能であるが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、シクロヘキサノン、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトール、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ソルベントナフサ、N-メチルピロリドン、乳酸エチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。

㊤ムコン酸ポリマー、㊦光増感剤及び㊧塗布溶剤を含有して成る本発明の感光性組成物の成分配合割合は、㊤ムコン酸ポリマー及び㊦光増感剤を含有する実質的固形分に対し、㊤ムコン酸ポリマー60～99.9重量%、㊦光増感剤0.1～20重量%、好ましくは0.5～5重量%の範囲であることが望ましい。しかして、塗布溶剤は全組成物中10～90重量%、特に30～80重量%の範囲であることが好ましい。

なお、本発明の感光性組成物は、㊤ムコン酸ポリマー、㊦光増感剤及び㊧塗布溶剤の他、必要に応じて、各種有機系、又は無機系の化合物の適当量を混合して用いることもできる。例えば、熱重合禁止剤、着色剤、露光可視画剤、難燃化剤、消泡剤、塗布性改良剤、紫外線吸収剤、フィラーなどを配合しても良い。

本発明の感光性組成物は、例えばフォトレジスト、エッチングレジスト等の種々のフォトファブリケーション用レジスト：PS版、フレキソ版、樹脂凸版等の製版材料：ネームプレート、カラー

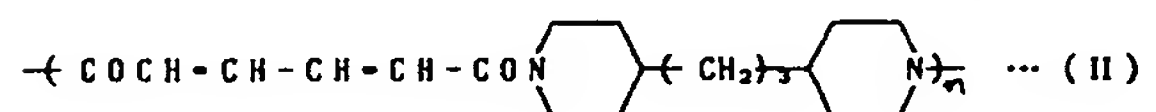
ブルー等画像形成材料：パッシベーション膜、ソルダーレジスト、導線保護膜等の絶縁材料：UV塗料、UVインキ、光硬化充填剤等として幅広い分野に有効に用いることができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

水20mmolに1,3-ジ-4-ビペリジルプロパン5mmol及び水酸化ナトリウム10mmolを溶解させた。この溶液に30℃にて攪拌しながらムコン酸ジクロライド5mmolをクロロホルム20mmolに溶かした溶液を徐々に滴下し、滴下終了後、2時間更に攪拌した。反応終了後、透明は反応生成液をメタノールに加えることにより白色固体を得た。この白色固体を乾燥して下記(II)式で示す。ポリアミドを得た。



得られたポリアミドのm-クレゾール中にて
0.5 g/dlで測定した30℃における粘度は
 $\eta_{sp}/c = 1.29$ であった。

上記ポリアミド2gをm-クレゾール40gに
溶解し、得られた感光液をリン酸中で陽極酸化皮
膜を形成した砂目立てアルミ板の上に約3μの厚
さに塗布した。塗膜を60℃で20分乾燥後、2
kW超高圧水銀灯で3分間露光した。m-クレ
ゾールで現像すると21段ステップで3段のネガ
画像が得られ、解像性も充分であった。

実施例2

実施例1で得られたムコン酸ポリアミド2g
及び下記(Ⅲ)式で示される化合物0.05g
をm-クレゾール40gに溶解して感光液を調製
し、露光量を30秒としたこと以外は実施例1と
同様に評価を行なったところ、21段ステップ
で4段ネガ画像が得られ、解像性も充分であっ
た。

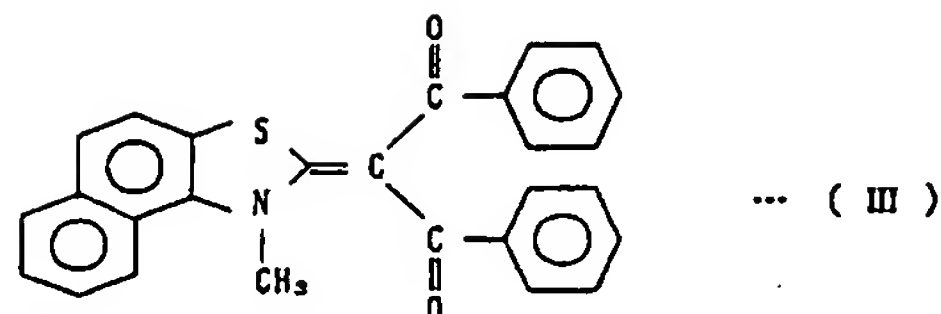
6400 mJ/cm² (⑤) 露光に対応している。
なお、露光量はオーク製作所UV430AP1を
用いて測定した。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、感光性組成物は、ムコン酸
ポリマーの優れた感光性を生かした新規な組成物
であり、組成物溶液としての安定性、光硬化物の
耐溶剤性、露光時における高速光反応性等の特性
に優れることから、レジスト材料、製版材料、画
像形成材料等の光学材料への応用が期待され
る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例4の結果を示すUVスペクトル
線図である。



実施例3

下記(Ⅳ)式で示されるポリエステルを用いた
こと以外は、実施例2と同様に調液し、感光性を
評価したところ21段ステップで4段のネガ画像
が得られた。



実施例4

実施例2で調製した感光液をガラス板上にス
ピナーを用いて3000rpmで塗布した。
100, 400, 1600, 6400 mJ/cm²
で得られた感光膜を露光し、UVスペクトルの
変化を追ったところ、第1図に示すように、ム
コン酸の光による分解が観測された。第1図に
おいて、270 mμのピークの上から順に未露
光 (①), 100 mJ/cm² (②), 400
mJ/cm² (③), 1600 mJ/cm² (④),
6400 mJ/cm² (⑤) 露光に対応している。

第1図

